

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年1 月22 日 (22.01.2004)

PCT

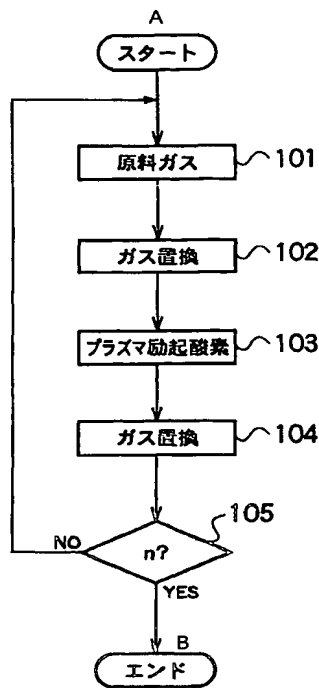
(10) 国際公開番号
WO 2004/008513 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01L 21/285 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/008964 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 板谷 秀治 (ITATANI, Hideharu) [JP/JP]; 〒164-8511 東京都 中野区 東中野 3 丁目 1 4 番 2 0 号 株式会社日立国際電気内 Tokyo (JP). 堀井 貞義 (HORII, Sadayoshi) [JP/JP]; 〒164-8511 東京都 中野区 東中野 3 丁目 1 4 番 2 0 号 株式会社日立国際電気内 Tokyo (JP). 浅井 優幸 (ASAI, Masayuki) [JP/JP]; 〒164-8511 東京都 中野区 東中野 3 丁目 1 4 番 2 0 号 株式会社日立国際電気内 Tokyo (JP). 佐野 敦 (SANO, Atsushi) [JP/JP]; 〒164-8511 東京都 中野区 東中野 3 丁目 1 4 番 2 0 号 株式会社日立国際電気内 Tokyo (JP).
(22) 国際出願日: 2003 年7 月15 日 (15.07.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ: 特願2002-205627 2002 年7 月15 日 (15.07.2002) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社日立国際電気 (HITACHI KOKUSAI ELECTRIC INC.) [JP/JP]; 〒164-8511 東京都 中野区 東中野 3 丁目 1 4 番 2 0 号 Tokyo (JP).
(74) 代理人: 油井 透, 外 (YUI, Tohru et al.); 〒102-0072 東京都 千代田区 飯田橋 4 丁目 6 番 1 号 21 東和ビル3 階 Tokyo (JP).
(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE AND SUBSTRATE PROCESSING APPARATUS

(54) 発明の名称: 半導体装置の製造方法及び基板処理装置



A...START
101...MATERIAL GAS
102...GAS REPLACEMENT
103...PLASMA-EXCITED OXYGEN
104...GAS REPLACEMENT
B...END

(57) Abstract: A conductive metal film of high productivity, which is excellent in step coverage and adhesion. A metal film or metal oxide film, which is preferable as a capacitance electrode, is formed on a substrate by conducting an excited gas supply process after a material gas supply process. In the material gas supply process, a gas of vaporized organic metal material is supplied to the substrate, and the material is adsorbed onto the substrate. In the excited gas supply process, a gas containing oxygen or nitrogen excited by plasma is supplied to form a film on the substrate by resolving the material absorbed onto the substrate. The entire process, in which a film is formed on a substrate by conducting the material gas supply process and the excited gas supply process once or repeating these processes several times, is made an initial deposition process only. It is possible to obtain a desired film thickness through this initial deposition process only, but a film may be formed by two-step process in which a main deposition process is conducted after the initial deposition process. This main deposition process is a thermal CVD process in which a gas of vaporized organic metal material and a gas containing oxygen or nitrogen, which is not excited by plasma, are supplied at the same time.

(57) 要約: 段差被覆性、密着性に優れ、生産性の高い導電性金属膜を得る。原料ガス供給工程の後に励起ガス供給工程を行なって、基板上に容量電極として好適な導電性の金属膜または金属酸化膜を形成する。原料ガス供給工程では、基板に対して有機金属原料を気化したガスを供給して原料を基板上に吸着させる。励起ガス供給工程では、プラズマにより励起した酸素または窒素含有ガスを供給して、基板上に吸着した原料を分解させて膜を形成する。原料ガス供給工程と励起ガス供給工程とを1回または複数回繰り返すことにより膜を形成する工程を初期成膜工程とする。なお、この初期成膜工程の一段階のみで所望の膜厚を得ることができるが、その後に、有機金属原料を気化したガスとプラズマにより励起しない酸素含有ガスまたは窒素含有ガスとを同時に供給する熱CVD法を用いる本成膜工程を行なって2段階で成膜してもよい。



添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

半 導 体 装 置 の 製 造 方 法 及 び 基 板 処 理 装 置

5 技術分野

この発明は、基板上に導電性の金属膜を形成するための半導体装置の製造方法及び基板処理装置に関するものである。

背景技術

- 10 D R A M の キャ パ シ タ に つ い て は 微 細 化 に 伴 う 蓄 積 電 荷 容 量 を 確 保 す
る ため に、 容 量 絶 縁 膜 の 高 誘 電 率 化、 及 び 下 部 電 極 ま た は 上 部 電 極 の 金
属 化 の 研 究 が 活 発 化 し て い る。 こ れ ら の 材 料 と し て は、 高 い 誘 電 率 を 持
つ $T a_2O_5$ 、 $B S T ((B a, S r) T i O_3)$ 、 $P Z T ((P b, Z r)$
15 $T i O_3)$ が 容 量 絶 縁 膜 と し て、 ま た 酸 化 さ れ に く い、 ま た は 酸 化 し て
も 導 電 性 を 示 す $R u$ 、 $P t$ 、 $I r$ の 貴 金 属、 あ る い は そ れ ら の 酸 化 物 が
電 極 と し て そ れ ぞ れ 候 補 に の ぼ っ て い る。 容 量 電 極 形 状 は、 高 い 蓄 積 電
荷 容 量 を 確 保 す る ため に、 高 ア ス ペ ク ト 比 の シ ン リ ン ダ 型 が 主 流 と な っ
て い る ため、 バ リ ア メ タ ル 膜 で あ る $T i N$ 、 $T a N$ 等 を 含 め た 上 記 の 全
20 て の 膜 が 段 差 被 覆 性 に 優 れ て い る 必 要 が あ る。 膜 の 形 成 方 法 と し て は、
従 来 の ス パ ッ タ リ ン グ 法 か ら 段 差 被 覆 性 に 優 れ て い る 熱 $C V D$ 法 へ と 移
行 し て お り、 こ の 熱 $C V D$ 法 で は、 有 機 金 属 液 体 原 料 と 酸 素 含 有 ガ ス ま
た は 窒 素 含 有 ガ ス の 反 応 が 利 用 さ れ て い る。

- 一般に、有機原料を気化したガスを用いて導電性の金属膜を熱 $C V D$
法により成膜する場合、段差被覆性をより優れたものとするためには、
25 製造プロセスの低温化が避けられない。しかし、低温化により有機原料
中の炭素や酸素が不純物として金属膜中に多く残り、電気特性が劣化する

る。また、結晶化等のために行なう後工程の熱処理（アニール）により、上記不純物がガス脱離して膜はがれが生じることがある。さらには、Ru系原料をはじめとした幾つかの有機原料についてはインキュベーションタイムが増大するという報告があり、生産性が劣るといった問題がある。また、既存の基板処理装置で、優れた特性をもつ導電性の金属膜を製造するには、作業が容易でなかった。

本発明の目的は、上述した従来技術の問題点を解消して、特性に優れ、生産性の高い半導体装置の製造方法、及び作業が容易で特性に優れた導電性の金属膜を成膜することが可能な基板処理装置を提供することにある。

発明の開示

上述の課題を解決するための第1の発明は、基板に対して有機原料を気化したガスを供給する原料ガス供給工程と、その後にプラズマにより励起したガスを供給して導電性の金属膜を形成する励起ガス供給工程と、を有する半導体装置の製造方法である。

ここで、導電性の金属膜には導電性の金属酸化膜も含まれる。基板に対して有機原料を気化したガスを供給した後、プラズマにより励起したガスを供給すると、有機原料気化ガスと反応して導電性の金属膜が形成できる。この金属膜は、プロセス温度を低温化しても、膜中に不純物として取り込まれる有機原料中の元素がプラズマ励起ガスの作用によって低減し、電気特性が劣化しないので、成膜後の改質処理を必要としない。また、成膜後アニールしても不純物に起因する膜はがれも生じがたい。また、原料ガスを供給した後、プラズマ励起ガスを供給し、完全な表面反応により膜を形成するので、インキュベーションタイムが発生しないため、生産性に優れる。さらに、段差被覆性に優れた金属膜を形成する

ことができる。したがって、特性に優れ、生産性の高い導電性の金属膜を形成できる。

第2の発明は、第1の発明において、前記原料ガス供給工程と励起ガス供給工程とを複数回繰り返すことを特徴とする半導体装置の製造方法である。

原料ガス工程と励起ガス供給工程とを複数回繰り返すので、膜厚の制御が可能となり所定の膜厚の金属膜を容易に形成できる。また、プラズマ励起ガスを供給する毎に、膜中の不純物を除去できるので、成膜後改質処理を行なう必要がなく、処理が容易である。また、最初から最後まで原料ガスの供給とプラズマ励起ガスの供給とを繰り返すことにより導電性の金属膜を形成しているので、膜全体にわたって不純物を有効かつ均一に除去した均質な導電性金属膜を形成できる。

第3の発明は、第2の発明において、前記導電性の金属膜のトータル膜厚が20～50nmとなるよう成膜することを特徴とする半導体装置の製造方法である。膜厚が20～50nmとなるよう成膜させると、電極に好適な導電性の金属膜が得られる。膜厚が20nmより薄いと電極機能が低下したり、強度が保てなくなったりするため、好ましくない。また50nmより厚くなると微細化が阻害されたりするため、好ましくない。

第4の発明は、第1の発明において、成膜後に、膜中の不純物除去のための改質処理工程を行うことなくアニール工程を行うことを特徴とする半導体装置の製造方法である。励起ガス供給工程により膜中の不純物を除去できるので、改質処理を行なうことなくアニールが行え、生産性を一層高めることができる。

第5の発明は、第1の発明において、前記励起ガス供給工程では、酸素含有ガスまたは窒素含有ガスをプラズマにより励起して供給すること

を特徴とする半導体装置の製造方法である。励起ガス供給工程で、酸素含有ガスまたは窒素含有ガスをプラズマにより励起して供給すると、膜中不純物の少ない導電性の金属酸化膜、または金属窒化膜が形成できる。

第6の発明は、第1の発明において、前記励起ガス供給工程では、
5 O_2 , N_2O , Ar, H_2 , N_2 , NH_3 からなる群から選択される少なくとも一種類のガスをプラズマにより励起して供給することを特徴とする半導体装置の製造方法である。酸化剤として通常酸素 O_2 を供給するが、基板に供給した有機原料に対して、酸素 O_2 の他に、上述した酸素含有ガス N_2O 、不活性ガスAr、水素 H_2 、窒素 N_2 または窒素含有ガスN
10 H_3 をプラズマにより励起して供給しても、原料の分解を促進し、成膜反応を進行させることができる。

第7の発明は、第1の発明において、前記原料ガス供給工程では、基板に対して有機原料を気化したガスを供給して基板上に原料を吸着させ、
励起ガス供給工程では、基板に対してプラズマにより励起したガスを供給して基板上に吸着させた原料と反応させて膜を形成することを特徴と
15 する半導体装置の製造方法である。原料ガス供給工程では、有機原料を気化したガスのみ基板に供給することにより反応が抑制された状態で基板上に原料が吸着される。ここで励起ガス供給工程でプラズマ励起ガスを供給すると、基板上に吸着した原料が分解して、分解した原料とプラ
20 ズマ励起ガスとが反応して膜が形成される。この膜形成段階においては基板表面に原料が吸着した状態で反応する表面反応となり、インキュベーションタイムは発生しないので、生産性に優れる。また、プラズマにより励起したガス種は反応性が高く、有機原料中に不純物として含まれる炭素、酸素、窒素等の元素と結合し、ガス化することにより膜中不純
25 物を低減できる。したがって、励起ガス供給工程により形成される膜は改質処理が不要となり、成膜後のアニールによっても膜がはがれることが

ない。

第 8 の発明は、第 1 の発明において、前記原料ガス供給工程と励起ガス供給工程の間に、ガス置換を行う工程を有することを特徴とする半導体装置の製造方法である。ここでガス置換のために用いるガスは、気化
5 ガスとは反応しない非反応性ガスがよい。また、ガス置換には真空引きも含まれる。原料ガス供給工程と励起ガス供給工程の間に、ガス置換を行う工程を有すると、雰囲気中に有機原料気化ガスとプラズマ励起ガスとが同時に存在しないようにすることができるので、パーティクルの発生を防止できる。また、ガス置換の際、非反応性ガスとして不活性ガス、
10 例えば N_2 を用いると、基板上への有機原料気化ガスの吸着量が均一になる。

第 9 の発明は、第 2 の発明において、前記原料ガス供給工程と励起ガス供給工程との間、および励起ガス供給工程と原料ガス供給工程との間に、ガス置換を行う工程を有することを特徴とする半導体装置の製造方
15 法である。ここでガス置換のために用いるガスは、気化ガスとも励起ガスとも反応しない非反応性ガスがよい。また、ガス置換には真空引きも含まれる。原料ガス供給工程と励起ガス供給工程の間に、または原料ガス供給工程後および励起ガス供給工程後に、ガス置換を行う工程を有すると、雰囲気中に有機原料気化ガスとプラズマ励起ガスとが同時に存在
20 しないようにすることができるので、パーティクルの発生を防止できる。また、ガス置換の際、非反応性ガスとして不活性ガス、例えば N_2 を用いると、基板上への有機原料気化ガスの吸着量が均一になる。

第 10 の発明は、第 1 の発明において、前記導電性の金属膜とは、容量電極またはバリアメタル膜であることを特徴とする半導体装置の製造
25 方法である。導電性の金属膜を、容量電極または、拡散防止用のバリアメタル膜に適用すると、段差被覆性に優れた高アスペクト比をもつシリ

ンダ型の電極を実現できる。

第 1 1 の発明は、第 1 の発明において、前記導電性の金属膜とは、Ru 膜、RuO₂ 膜、Pt 膜、Ir 膜、IrO₂ 膜、TiN 膜、Ta₂N₅ 膜のいずれかであることを特徴とする半導体装置の製造方法である。導電性の金属膜を上記のような貴金属またはその酸化物、あるいは Ti や Ta の窒化物で構成すると、次世代の MIM (Metal Insulator Metal) 構造のキャパシタが形成でき、DRAM の蓄積電荷容量を確保できる。特に、導電性金属膜が容量電極の場合には、低抵抗の容量電極が得られて DRAM の微細化にともなう蓄積電荷容量を確保できる。

第 1 2 の発明は、第 1 の発明において、前記原料ガス供給工程で供給する有機原料は、Ru (C₂H₅C₅H₄)₂ (ビスエチルシクロペンタジエニルルテニウム、略称：Ru (EtCp)₂)、Ru (C₅H₅) (C₄H₉C₅H₄) (ブチルルテノセン)、Ru [CH₃COCHCO (CH₂)₃CH₃]₃ (トリス 2, 4 オクタンジオナトルテニウム、略称：Ru (OD)₃)、Ru (C₂H₅C₅H₄) ((CH₃)C₅H₅) (2, 4 ジメチルペンタジエニルエチルシクロペンタジエニルルテニウム)、Ru (C₇H₈) (C₇H₁₁O₂)、のいずれかであり、前記導電性の金属膜とは、Ru 膜または RuO₂ 膜であることを特徴とする半導体装置の製造方法である。基板上に吸着した原料ガスをプラズマ励起ガスにより分解できれば、励起ガス供給工程では、前述した酸素 O₂、酸素含有ガス N₂O、窒素 N₂、水素 H₂、不活性ガス Ar を用いることができる。

第 1 3 の発明は、第 1 の発明において、前記原料ガス供給工程で供給する有機原料は、Ti [(OCH (CH₃)₂)]₄、Ti (OCH₂CH₃)₄、Ti [N (CH₃)₂]₄、Ti [N (CH₃CH₂)₂]₄、のいずれかであり、前記導電性の金属膜とは、TiN 膜であることを特徴とする半導体装置の製造方法である。基板上に吸着した原料ガスをプラズマ励

起ガスにより分解できれば、励起ガス供給工程では、 NH_3 、 Ar 、 H_2 、 N_2 ガスを用いることができる。

第 14 の発明は、第 1 の発明において、前記原料ガス供給工程で供給する有機原料は $\text{Ta}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_5$ であり、前記導電性の金属膜とは、
5 TaN 膜であることを特徴とする半導体装置の製造方法である。基板上に吸着した原料ガスをプラズマ励起ガスにより分解できれば、励起ガス供給工程では、 NH_3 、 Ar 、 H_2 、 N_2 ガスを用いることができる。

第 15 の発明は、第 1 の発明において、原料ガス供給工程および励起ガス供給工程は、温度 $250 \sim 350^\circ\text{C}$ 、圧力 $0.1 \sim$ 数 Torr で行
10 われることを特徴とする半導体装置の製造方法である。 $250 \sim 350^\circ\text{C}$ という低い温度で、しかも圧力 $0.1 \sim$ 数 Torr という低い圧力で成膜するので、段差被覆性に優れ所望の膜質特性が得られる。

第 16 の発明は、基板上に導電性の金属膜を形成する初期成膜工程と、初期成膜工程において形成した膜上に導電性の金属膜を形成する本成膜
15 工程とを有し、初期成膜工程は、基板に対して有機原料を気化したガスを供給する原料ガス供給工程と、その後にプラズマにより励起したガスを供給する励起ガス供給工程とを有し、本成膜工程は、有機原料を気化したガスとプラズマにより励起しない酸素含有ガスまたは窒素含有ガスとを同時に供給する工程を有することを特徴とする半導体装置の製造方
20 法である。ここで酸素含有ガスには酸素ガスも含まれる。また、窒素含有ガスには窒素ガスも含まれる。初期成膜工程を、第 1 または第 2 の発明を用いて実施することにより、初期成膜工程ではインキュベーションタイムが発生せず、また、初期成膜工程で形成した膜を下地として、それと同一の膜を形成する本成膜工程が行われるので、本成膜工程でもイ
25 ンキュベーションタイムは発生しない。また熱 CVD 法を用いて本成膜工程を行うので、最初から最後まで原料ガスの供給とプラズマ励起ガス

の供給を繰り返すことにより導電性の金属膜を形成する場合に比べて、成膜速度を向上でき、生産性をより向上できる。

また、初期成膜工程と本成膜工程とからなる第 16 の発明においても、初期成膜工程で形成される膜については、第 4 の発明と同様に、改質処理を行なう必要がないので、本成膜工程で熱 C V D 法により形成した膜について改質処理を必要とする場合であっても、生産性を高めることができる。また、本成膜工程で熱 C V D 法により形成した膜について改質処理を必要としない場合には、初期成膜工程と同じ方法のみで成膜する場合に比べて、生産性をより高めることができる。

第 17 の発明は、第 16 の発明において、初期成膜工程では、膜厚が 5 ～ 15 nm の膜を成膜し、本成膜工程では、膜厚が 20 ～ 40 nm の膜を成膜することを特徴とする半導体装置の製造方法である。初期成膜工程では、膜厚が 5 ～ 15 nm の膜を成膜すると、安定した界面膜を生産性よく形成できるのでよい。5 nm よりも薄いと安定した界面膜が形成できず、15 nm よりも厚いと生産性が落ちる。また、本成膜工程では、膜厚が 20 ～ 40 nm の膜を成膜すると、トータルで機械的強度をもつ所望の厚さが生産性よく形成されるのでよい。20 nm よりも薄いと強度が保てず、40 nm よりも厚いと生産性が低下する。

第 18 の発明は、第 16 の発明において、前記本成膜工程は熱 C V D 法により膜を形成する工程であり、前記初期成膜工程と本成膜工程とを同一温度で行うことを特徴とする半導体装置の製造方法である。ここで、初期成膜工程と熱 C V D 法による本成膜工程とを同一温度で行うには、熱 C V D 法による成膜が可能な温度で初期成膜を行なうとよい。初期成膜工程と本成膜工程とを同一温度で行うと、初期成膜工程から本成膜工程へ移行する際に、時間を要する基板昇温操作が不要となり、生産性を大幅に向上することができる。特に、初期成膜工程と本成膜工程とを同

一処理室で行うと、初期成膜と本成膜とを連続的行なうことができ、生産性が一層向上し、製造コストを低減できる。

第 19 の発明は、第 16 の発明において、初期成膜工程および本成膜工程は、温度 250 ～ 350℃で行われることを特徴とする半導体装置の製造方法である。温度 250 ～ 350℃は、熱 CVD 法による成膜が可能な温度であるから、この温度と同一温度で初期成膜工程を行なうと、初期成膜と本成膜とを同一温度で行わせることが容易になり、膜の電気的特性及び生産性を大幅に向上することができる。

第 20 の発明は、基板を処理する処理室と、処理室内の基板を加熱するヒータと、処理室内に導電性の金属膜を形成するための有機原料ガスを供給する原料ガス供給口と、プラズマによりガスを励起する励起手段と、プラズマにより励起したガスを処理室内に供給する励起ガス供給口と、処理室内を排気する排気口と、基板に対して有機原料ガスを供給した後、プラズマにより励起したガスを基板上に供給するよう制御する制御手段と、を有することを特徴とする基板処理装置である。

基板に対して有機原料気化ガスを供給した後、プラズマ励起ガスを基板上に供給するよう制御する制御手段を有する基板処理装置を使用して、導電性金属膜を成膜するようにすれば、前記第 1 の発明の半導体装置の製造方法を自動化することができるので、作業は一層容易になる。なお、さらに有機原料気化ガスの供給とプラズマ励起ガスの供給を複数回繰り返すよう制御する制御手段を備えれば、第 2 の発明の半導体装置の製造方法を容易に実施できる。さらに、成膜後、改質処理を行なうことなくアニールを行なうよう制御する制御手段を備えれば、第 4 の発明の半導体装置の製造方法を容易に実施できる。さらに原料ガスの供給と励起ガスの供給とを 1 回または複数回繰り返す初期成膜後、熱 CVD 法による本成膜を行なうよう制御する制御手段を備えれば、第 16 の発明の半導

体装置の製造方法を容易に実施できる。

次に、上述した本発明の半導体装置の製造方法を、原料ガス供給とプラズマ励起ガス供給とを繰り返す第 1 の方法と、原料ガス供給とプラズマ励起ガス供給とを 1 回または複数回繰り返す初期成膜後に、熱 C V D
5 法による本成膜を行なう第 2 の方法とに分けて具体的に説明する。

第 1 の方法では、最初から最後まで原料ガスの供給と励起ガスの供給とを繰り返すことにより金属膜を成膜する。

(1) まず、有機原料例えば $Ru(C_2H_5C_5H_4)_2$ (ビスエチルシクロペンタジエニルルテニウム：以下、 $Ru(EtCp)_2$ と略す) を
10 気化器で気化させ、キャリアガスと共に処理室内の基板上に供給する。
ここで原料ガスが段差被覆性良く基板表面に吸着する。

(2) 次に、処理室内に残留している有機原料気化ガスを N_2 ガスのような不活性ガスによりパージするか、または排気管を介して真空引きにより排気してガス置換する。これにより気相の原料ガスが排気され、
15 基板表面の反応が主体となる。

(3) その後、プラズマにより励起された酸素などのプラズマ励起ガスを供給する。ここで基板表面に吸着している原料と励起した酸素などのガスとが反応し、基板の表面において膜が形成される。

(4) さらに、処理室内に残留している酸素などのガスを N_2 ガスのような不活性ガスによりパージするか、または真空引きによりガス置換する。
20

成膜に際し、最初から最後まで上記 (1) ~ (4) のステップを繰り返すことにより段階的に膜が形成される。このときの基板温度は $250 \sim 350^\circ C$ 、圧力は $0.1 \sim$ 数十 Torr、ガス供給時間を数分以内とするのが一般的である。
25

次に第 2 の方法では、初期成膜工程を上記した第 1 の方法で実施し、

その後に行なう本成膜工程ではプラズマ化させない酸素含有ガスまたは窒素含有ガスなどのガスと、 $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$ などの有機原料気化ガスとを同時に供給して、公知の熱CVD法により膜を形成する。このときの基板温度は250～350℃、圧力は0.1～数十Torr、ガス供給時間を1～5分以内とするのが一般的である。この第2の方法では、第1の方法を初期成膜のみに、すなわち、基板上界面層のみの形成に適用している。

図面の簡単な説明

10 第1図は、第1の実施の形態によるプロセス工程を説明するためのフローチャート図である。

第2図は、第1の実施の形態によるプロセス工程を説明するためのタイミングチャート図である。

15 第3図は、第2の実施の形態によるプロセス工程を説明するためのフローチャート図である。

第4図は、第2の実施の形態によるプロセス工程を説明するためのタイミングチャート図である。

第5図は、実施の形態による枚葉型熱CVD装置の一例を説明するための概略構成図である。

20 第6図は、実施の形態による製造方法を用いて形成される下部電極膜、上部電極膜、バリアメタル膜を含むDRAMの一部を示す断面図である。

1…基板、4…ヒータユニット、4a…ヒータ、5…処理室、9…排気管（排気口）、11…プラズマ発生器（励起手段）、40…原料ガス管（原料ガス供給口）、50…プラズマ励起管（励起ガス供給口）、60…
25 制御装置。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明の実施の形態を説明する。

第5図は本発明方法を実施するための基板処理装置として利用可能な枚葉型熱CVD装置の構成例を示す概略図である。枚葉型熱CVD装置は、シリコンウェーハなどの基板上に導電性の金属膜を形成する処理室5を備える。処理室5の側部開口にゲート弁2が設けられ、搬送ロボット（図示せず）を用いてゲート弁2を介して基板1を処理室内外に搬送できるようになっている。処理室5の内部に基板1を支持するサセプタ31が設けられる。サセプタ31は、基板1を加熱するヒータ4aを内蔵するヒータユニット4上に一体的に設けられる。ヒータユニット4は、昇降装置（図示せず）によって処理室5内を昇降自在に設けられ、必要に応じて回転自在にも設けられる。ヒータユニット4は、基板搬送時は実線で示す位置に下降して、突上げピン3がサセプタ31表面より突出して基板1を支持できるようになっている。また、成膜時は点線で示す位置まで上昇して突上げピン3がサセプタ表面より没入してサセプタ31が基板1を支持するようになっている。ヒータユニット4は温度制御手段17によって制御されてサセプタ31上の基板1を所定の温度に加熱する。

処理室5の上部にシャワーヘッド32が設けられる。シャワーヘッド32は、これに供給されるガスを拡散させる拡散板7と、拡散されたガスを分散するパUFFA空間33と、多数の孔を有してガスを処理室5内へシャワー状に噴射するシャワープレート8とから構成される。処理室5の下部に処理室5を排気する排気口としての排気管9が連結されている。排気管9に設けた排気配管コンダクタンス制御部18を制御装置60で制御することによって処理室5の圧力を調整する。

上記シャワーヘッド32にガスを供給するための2系統の配管が連結

される。一方の系統は金属膜の原料ガスを供給する原料ガス管 40 であり、他方の系統は原料の分解を促すプラズマ励起ガスを供給するプラズマ励起ガス管 50 である。原料ガス管 40 は、有機原料として有機液体原料を気化したガスである $(Ru(C_2H_5C_5H_4)_2)$ (略称: $Ru(EtCp)_2$) ガスを供給する気化ガス管 41、窒素ガスを供給する不活性ガス管 42、酸素ガスを供給する原料分解ガス管 43 の 3 本の配管が一本化されて構成され、各配管に流れるガスをシャワーヘッド 32 に供給できるようになっている。3 本の配管 41 ~ 43 にはそれぞれ開閉バルブ 6、10、16 が設けられる。上記 $Ru(EtCp)_2$ ガスは、
10 有機液体原料である $Ru(EtCp)_2$ を図示しない気化器で気化させて生成する。なお、少なくとも上記原料ガス管 40 とシャワーヘッド 32 とから原料ガス供給口が構成される。また、プラズマ励起ガス管 50 とシャワーヘッド 32 とから励起ガス供給口が構成される。

プラズマ励起ガス管 50 は、リモートプラズマ励起手段としてのプラズマ発生器 11 に連結されて、プラズマ発生器 11 で生成されたプラズマ励起ガスをシャワーヘッド 32 に供給する。プラズマ発生器 11 には、
15 キャリアガスとしてのアルゴンを提供するキャリアガス管 51 と、原料分解ガス管 43 から分岐された分岐管 52 とが接続されて、分岐管 52 から供給される酸素ガスをプラズマにより励起し、キャリアガス管 51 からプラズマ発生器 11 に供給されるアルゴンによりプラズマの活性を促す。プラズマ励起ガス管 50 のバルブ 14 の上流にはプラズマ発生器 11 からプラズマ励起ガスを逃がすバイパス管 53、下流には窒素 N_2 ガスを供給して原料ガスの逆流を防止するための不活性ガス管 54 が分岐して設けられる。励起ガス管 50、バイパス管 53、不活性ガス管 54
25 にはそれぞれ開閉バルブ 14、12、13 が設けられる。なお、プラズマ励起ガス管 50 にプラズマ励起ガスを逃がすバイパス管 53 を設け

たように、気化ガス管 4 1 のバルブ 6 の上流に図示しない気化器からの $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$ ガスを逃がすバイパス管を設けてもよい。

前記開閉バルブ 6、10、16 及び 12～14 は、制御手段 60 によって開閉制御される。また、上述した 4 本の配管 4 1～4 3、及び 5 1 には、流量制御器 (MFC) 22、21、20、及び 19 が設けられ、各配管 4 1～4 3、及び 5 1 を流れるガス流量を制御する。この制御は前述した制御手段 60 によって行なう。

上述したような構成の枚葉型熱 CVD 装置を用いて、導電性金属膜を形成する工程を有する半導体装置の製造方法について基板上に Ru 膜を形成する場合を例に説明する。ここでは、有機液体原料を気化したガスとして $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$ ガス、プラズマにより励起されるガス、及びプラズマにより励起されないガスとして酸素を用いる場合について、2 つの実施例を説明する。

(実施例 1)

第 1 図は原料ガス供給とプラズマ励起酸素供給の 1 回または複数回の繰り返しで成膜する実施例 1 によるフローチャートを示す。

第 5 図において、シリコン基板 1 は搬送ロボット (図示せず) により、ゲート弁 2 を通して処理室 5 内に搬入されて、下降時のヒータユニット 4 から突出している突き上げピン 3 上に載置される。ヒータユニット 4 を昇降装置 (図示せず) により定められた成膜位置 (点線で示す位置) まで上昇させて、基板 1 を突き上げピン 3 からサセプタ 3 1 上に移載する。温度制御手段 17 によってヒータユニット 4 を制御してサセプタ 3 1 を介して基板 1 を一定時間加熱し、基板温度を 250～350℃に保持させる。また、制御装置 60 によって排気配管コンダクタンス制御部 18 を制御して、処理室 5 内を排気管 9 から排気して処理室内の圧力値を 0.1～数十 Torr (13.3～数千 Pa) に安定させる。この段階でバ

ルブ 6、12、14、および 16 は、制御装置 60 の制御により全て閉としてある。また、バルブ 10、13 は開とし処理室 5 内には、常に N_2 を供給しつつ、排気した状態としておく。圧力を安定させた後、気化ガス管 41 のバルブ 6 を開として、気化ガス管 41 からシャワーヘッド 532 を通して処理室 5 内に原料ガスである $Ru(EtCp)_2$ ガス（以下、単に Ru 原料ガス又は原料ガスともいう）を供給しつつ排気配管 9 から排気して、基板 1 上に原料ガスを吸着させる（ステップ 101）。このステップが原料ガス供給工程を構成する。

次に、気化ガス管 41 のバルブ 6 を閉として真空引きを所定の時間行なうか、または、不活性ガス管 42 のバルブ 10 を開として窒素 N_2 パージにより処理室 5 内のガス置換を所定の時間行って、 $Ru(EtCp)_2$ ガスを追い出す（ステップ 102）。このステップがガス置換工程を構成する。

この真空引きまたはガス置換の間、キャリアガス管 51 及び分岐管 52 からそれぞれアルゴン及び酸素をプラズマ発生器 11 に供給して、酸素をプラズマにより励起する。励起した酸素はバイパス管 53 のバルブ 12 を開とすることにより、処理室 5 をバイパスするようバイパス管 53 を介して排気しておく。このようにガス置換の間に、プラズマ励起酸素をバイパス管 53 から排気しておく、プラズマ励起酸素供給時に、バルブ 12、14 を切替えるだけで直ちにプラズマ励起酸素を基板上に供給できるので、スループットを向上させることができる。また、ガス置換の間、不活性ガス管 54 のバルブ 13 を開として窒素 N_2 ガスをシャワーヘッド 32 に供給することにより、 $Ru(EtCp)_2$ ガスが、プラズマ励起ガス管 50 に逆流（逆拡散）しプラズマ励起ガス管 50 内に付着したり、プラズマ励起ガス管 50 内で残留した酸素と反応して成膜を起こすのを防止する。なお、気化ガス管 41 のバルブ 6 の上流に R

u (E t C p) ₂ ガスを逃がすバイパス管を設けた場合にも、後述するガス置換（ステップ 1 0 4）の間に、バイパス管を介して排気しておく、原料ガス供給時にガス流れを切換えるだけで直ちに原料ガスを供給できるので、スループットを向上させることができる。

- 5 続いてバイパス管 5 3 のバルブ 1 2、不活性ガス管 5 4 のバルブ 1 3 をともに閉とし、プラズマ励起ガス管 5 0 のバルブ 1 4 を開とし、プラズマ発生器 1 1 により励起されたプラズマ励起酸素をシャワーヘッド 3 2 を介して処理室 5 内の基板に供給して R u 膜を形成する（ステップ 1 0 3）。すなわち、反応性の高いプラズマ励起酸素を、基板上に吸着させた原料と反応させることにより、R u 膜を成膜する。このステップが励起ガス供給工程を構成する。なおこのとき、前述したステップ 1 0 2 のガス置換で、真空引きをおこなったときは不活性ガス管 4 2 のバルブ 1 0 を閉として、また窒素 N₂ パージによりガス置換をおこなったときはバルブ 1 0 は開にしたままとして、不活性ガス管 4 2 から窒素ガスをシャワーヘッド 3 2 に供給することにより、プラズマ励起酸素が原料ガス配管 4 0 に逆流（逆拡散）し原料ガス配管 4 0 内で R u (E t C p) ₂ ガスと反応して成膜を起こすのを防止する。

- 次に不活性ガス管 4 2 のバルブ 1 0、プラズマ励起ガス管 5 0 のバルブ 1 4 を閉として処理室 5 内の真空引きを所定の時間行なうか、または 20 不活性ガス管のバルブ 1 0 を開として N₂ パージにより処理室 5 内のガス置換を所定の時間行ってプラズマ励起酸素を追い出す（ステップ 1 0 4）。このステップがガス置換工程を構成する。

- 原料ガス供給工程及び励起ガス供給工程を含む上記のステップ 1 0 1 ~ 1 0 4 からなるサイクルを繰り返して（ステップ 1 0 5）、所望膜厚の R u 膜を形成する。サイクル数は 1 回または複数回（n）である。サイ 25 クルを繰り返して形成する膜厚は 2 0 ~ 5 0 n m である。

なお、枚葉型熱CVD装置が稼動している間は、処理室5内には常に窒素ガス等の不活性ガスを供給しておくとい。基板搬送時、基板昇温時、基板昇温後の加熱時はもちろん、有機液体原料気化ガス供給時、プラズマ励起酸素供給時も、常に不活性ガスを流し続ける。そのために、

5 基板搬送前からバルブ10またはバルブ13のいずれかを開き、不活性ガス管42または54のいずれかの配管より処理室5内へ不活性ガスを常時供給するようにするとよい。これにより処理室5内を常時不活性ガスによるパージ状態とすることができ、パーティクルや金属汚染物質の基板への付着や、排気管9に付着した原料ガスの処理室5への逆拡散や、

10 図示しない真空ポンプからのオイルの処理室内への逆拡散を防ぐことができる。

第2図は、上述した実施例1の〔原料ガス供給→ガス置換→プラズマ励起酸素供給→ガス置換〕サイクルを繰り返しているタイミングチャートを示す。(a)は基板昇温特性を示し、横軸は時間、縦軸は温度を示す。

15 (b)はRu原料ガス供給タイミング、(c)はN₂ガス供給タイミング、(d)はプラズマ励起酸素供給タイミングをそれぞれ示し、横軸は時間、縦軸は供給量(任意単位)を示している。本実施例1では、Ru原料ガス供給のタイミングは、基板温度が成膜温度である250～350℃に昇温した後とする。このタイミングでRu原料ガスを流した後、不活性

20 ガスN₂を流してRu原料ガスを処理室5からパージし、パージ後プラズマ励起酸素を流し、その後再び不活性ガスN₂を流してプラズマ励起酸素をパージするサイクルを繰り返す。1サイクルの処理時間は数秒～数分である。なお、基板温度を成膜温度まで上昇させる基板昇温中に、Ru原料ガスの供給を開始し、基板昇温中にサイクル処理を開始するよ

25 うにしてもよい。

なお、各工程における基板温度、処理室内圧力、アルゴン流量、酸素

流量、窒素流量及びRu (Et Cp)₂ 流量は、それぞれヒータユニット4、排気配管コンダクタンス制御部18、流量制御器19～22を、温度制御手段17及び制御装置60により制御することによって所望の成膜条件となるよう調整する。成膜工程が完了すると、ヒータユニット54を昇降装置（図示せず）により成膜位置（点線で示す位置）から搬送位置（実線で示す位置）に下降させ、下降過程で基板1をサセプタ31から突き上げピン3上に移載させる。基板1を搬送ロボット（図示せず）により、ゲート弁2を通して処理室5外に搬出する。

以上述べたように実施例1では、原料ガス供給工程（ステップ101）でシリコン基板に対してRu有機液体原料を気化したガスを供給した後、励起ガス供給工程（ステップ103）でプラズマにより励起した酸素を供給することにより、基板表面上に吸着した有機液体原料気化ガスと反応させて導電性の金属膜であるRu膜を形成するものである。

原料ガス供給工程では、Ru有機液体原料を気化したガスを基板1に供給することにより基板上に原料が吸着される。励起ガス供給工程ではプラズマ励起酸素を供給すると、基板1上に吸着した原料が分解されて、分解されたRu原料とプラズマ励起酸素とが反応して膜が形成される。この膜形成段階においては基板表面に原料が吸着した状態で反応する表面反応となり、インキュベーションタイムは発生しないで膜形成が進行する。したがって、金属膜を有する半導体装置の生産性を向上できる。また、段差被覆性が良い。

また、Ru膜を形成するに際して、段差被覆性向上のために250～350℃とプロセス温度を低温化させるが、低温化してもプラズマにより励起した酸素は反応性が高いので、有機液体原料中に不純物として含まれる炭素C、酸素O、水素H等の元素と結合し、これらをガス化することにより膜中不純物を除去することができる。すなわちプラズマ励起

酸素は、基板に吸着した原料の分解を助ける作用の他に、膜中に取り込まれる不純物（C、H、O等）を低減する作用もある。膜中の不純物が低減するので、良好な電気特性のRu膜を得ることができる。また、不純物が低減するので、励起ガス供給工程により形成される膜は改質処理
5 が不要となる。また、成膜後、改質処理を行なうことなく結晶化のためのアニールが行えるので、改質処理工程を省略して、生産性を高めることができる。また、成膜後のアニールによっても不純物のガス脱離に起因する膜はがれは生じがたく、密着性の良いRu膜を得ることができる。

また、原料ガス供給工程と励起ガス供給工程とを複数回繰り返して成
10 膜するので、所望の膜厚（20～50nm）のRu膜を制御性よく形成できる。また、不純物除去効果のあるプラズマ励起ガスの供給を、成膜サイクルで繰り返して行なっているので、一度に所定の膜厚の膜を形成してから改質処理を行なう場合に比して、金属膜中全体において不純物を有効かつ均一に除去したRu膜を形成できる。

15 また、基板に対してRu原料ガスを供給した後、プラズマ励起酸素をシリコン基板上に供給するよう制御する制御装置60を有する枚葉型熱CVD装置を使用して導電性金属膜を成膜するので、上述した半導体装置の製造方法を自動化することができ、作業は一層容易になる。

また、原料ガス供給工程（ステップ101）と励起ガス供給工程（ステ
20 ップ103）の間に、または原料ガス供給工程（ステップ101）後および励起ガス供給工程（ステップ103）後に、窒素によるガス置換を行う工程（ステップ102、104）を有すると、Ru原料ガス、プラズマ励起酸素が処理室5に残らないので、流量制御器22、20による制御により基板上へのRu原料ガス、プラズマ励起酸素の供給量を均一
25 にすることができる。また、処理室5の雰囲気中にRu原料ガスとプラズマ励起酸素とが同時に存在しないようにすることができるので、パー

ティクルの発生を防止できる。また、原料ガス供給工程後のガス置換には、基板上への原料ガスの吸着量を均一にする効果もある。

また、本実施例 1 によれば、金属膜材料である Ru 有機液体原料を低温で分解させるためにプラズマ励起した酸素を用いたが、プラズマ励起
5 酸素 O_2 の他に、酸素含有ガス N_2O 、窒素 N_2 、水素 H_2 、不活性ガス Ar ガスを用いても、原料の分解を促進し、成膜反応を進行させることができる。

また、実施例 1 では、成膜後に、膜中の不純物 (C、H、O 等) 除去のための改質処理 (不純物脱離処理) を行う必要はないが、結晶化は行
10 う必要がある。結晶化のためには、 N_2 もしくは真空雰囲気において、 $400 \sim 800^\circ C$ の温度でアニールを行う。アニール工程は、通常は成膜とは別の処理室で行う。

(実施例 2)

次に、第 3 図のフローチャートを用いて、原料ガス供給とプラズマ励
15 起酸素供給とを 1 回または複数回繰り返す工程と、熱 CVD 法による工程との二段階で成膜する実施例 2 を説明する。

原料ガス供給工程 (ステップ 301)、ガス置換工程 (ステップ 302)、
励起ガス供給工程 (ステップ 303)、及びガス置換工程 (ステップ 30
4) からなるサイクルを繰り返すことにより膜を形成する工程を初期成
20 膜工程とする。実施例 2 では、この初期成膜工程と、原料ガスと酸素とを同時に供給して熱 CVD 法を用いる本成膜工程 (ステップ 306) との 2 段階で構成する。初期成膜工程では実施例 1 と同じサイクルを実施して、最終膜厚の途中までの第 1 層を形成する (ステップ 301 ~ 30
5)。このときの形成する第 1 層の膜厚は $5 \sim 15 \text{ nm}$ である。サイクル
25 数は 1 回または複数回 (m) である。その後、同一の処理室 5 で、温度は初期成膜工程の温度 $250 \sim 350^\circ C$ と同一温度とし、圧力は 0.

1 ～数十 T o r r (1 3 . 3 ～数千 P a) に設定して連続的に本成膜工程を行なう (ステップ 3 0 6) 。特に本成膜工程の圧力も初期成膜工程と同一圧力に設定すると、初期成膜工程から本成膜工程に移行する際、圧力変更がないので、基板温度が変動せず、処理室 5 内を安定な状態を保持することができる。

この本成膜工程では、プラズマ励起ガス管 5 0 のバルブ 1 4 は閉とする。そして不活性ガス管 4 2 のバルブ 1 0 を閉とし、気化ガス管 4 1 のバルブ 6 を開として有機液体原料を気化した R u (E t C p) ₂ ガスを基板 1 に対して供給する。同時に原料分解ガス管 4 3 のバルブ 1 6 を開として、プラズマにより励起しない酸素ガスを基板 1 に供給して、熱 C V D による R u 成膜を残りの膜厚分 2 0 ～ 4 0 n m を第 2 層として形成し、トータル膜厚で 3 0 ～ 5 0 n m となるようにする。

第 4 図は、上述した実施例 2 の初期成膜工程 [原料ガス供給 → 窒素ガス置換 → プラズマ励起ガス供給 → 窒素ガス置換] を m サイクル繰り返した後、本成膜工程を行なっているタイミングチャートを示す。第 2 図と異なる点は、(b) の後半に R u 原料ガスの連続供給タイミングが加わり、この連続供給タイミング時と同期してプラズマで励起しない酸素 O ₂ ガスを連続供給する酸素ガス供給タイミング (e) が追加されている点である。初期成膜工程の処理時間は 3 0 ～ 1 8 0 秒、好ましくは 6 0 秒以下である。本成膜工程の処理時間は 6 0 ～ 3 0 0 秒 (1 ～ 5 分) である。

以上述べたように実施例 2 では、本成膜工程を用いて熱 C V D 法により成膜を行なう前に、原料ガス供給工程と励起ガス供給工程とを 1 回または複数回繰り返す初期成膜工程を用いて成膜を行なうようにしたので、初期成膜工程においても、本成膜工程においても、インキュベーションタイムは発生しない。すなわち、初期成膜では原料吸着とプラズマ励起ガスによる反応とによる成膜 (完全な表面反応) なのでインキュベシ

5 ョンタイムは発生しない。また、本成膜はRu膜を下地としたRu膜の成膜（下地膜と同じ膜を形成する成膜）なのでインキュベーションタイムは発生しない。さらに、本成膜工程を熱CVD法により形成するので、最初から最後まで原料ガスの供給とプラズマ励起ガスの供給を繰り返すことにより導電性の金属膜を形成する場合に比べて、成膜速度を向上でき、生産性をより向上できる。

10 また、初期成膜工程と本成膜工程とを同一温度で行うと、初期成膜工程から本成膜工程へ移行する際に、時間を要する昇降温度操作が不要となり、生産性を大幅に向上することができる。また、同一処理室内で同一温度とすることにより、初期成膜と本成膜とを連続的に行うことができ、製造コストを低減できる。特に、温度250～350℃は、熱CVD法による成膜が可能な温度であるから、この温度と同一温度で初期成膜工程を行なうと、初期成膜と本成膜とを同一温度で行わせることが容易になり、Ru膜の生産性を大幅に向上することができる。

15 なお、本成膜工程において熱CVD法により形成した膜について改質処理を必要とする場合があるが、初期成膜工程で形成される膜については、改質処理を行なう必要がないので、本成膜工程において熱CVD法により形成した膜について改質処理を必要とする場合であっても、全体で生産性を高めることができる。

20 また、上記実施例1、2において、初期成膜工程及び本成膜工程で共通に用いるRu有機液体原料を、Ru(EtCp)₂ガスに代えて、Ru(C₅H₅)(C₄H₉C₅H₄)(ブチルルテノセン)、Ru[CH₃COCHCO(CH₂)₃CH₃]₃(略称：Ru(OD)₃)、Ru(C₂H₅C₅H₄)((CH₃)C₅H₅)(2,4ジメチルペンタジエニルエチルシクロペンタジエニルルテニウム)、Ru(C₇H₈)(C₇H₁₁O₂)としてもよい。また、プラズマ励起酸素ガスO₂に代えて、N₂Oなどの酸素含有ガ

25

ス、窒素含有ガスや、Ar、H₂、N₂ ガスを用いることができる。また、本成膜工程で用いるプラズマ励起しないガスは、酸素O₂、N₂Oなどの酸素含有ガスを用いることができる。

また、容量電極に好適なRu(EtCp)₂ 原料に代えて、バリアメ
5 タルに好適なTi[(OCH(CH₃)₂)]₄、Ti(OCH₂CH₃)₄、
Ti[N(CH₃)₂]₄、Ti[N(CH₃CH₂)₂]₄を用いて成膜し
てもよい。この場合、導電性の金属膜はTiN膜となる。さらにバリア
メタルに好適なTa(C₂H₅O)₅としてもよく、この場合、導電性の
金属膜はTa₂N₅膜となる。このようなTi系、Ta系有機金属原料を使
10 うと、プラズマ励起だけで有機液体原料が分解するので、プラズマ励起
ガスとしてNH₃、Ar、H₂、N₂ ガスを用いることができる。なお、
プラズマ励起しないガスにはN₂、NH₃ ガスなどを用いる。この場合、
得られる導電性の金属膜がTiN膜やTa₂N₅膜であるため、拡散防止効
果に優れたバリアメタル膜が得られる。

15 第6図は、上述した半導体装置の製造方法を用いて形成される導電性
の金属膜を、キャパシタのバリアメタル膜、上部電極、及び下部電極に
適用したDRAMの一部を示す断面図である。

シリコン基板上またはシリコン基板上に形成した下地膜にゲート形成
後酸化シリコンなどの絶縁体からなる層間絶縁膜100を堆積後、コン
20 タクトホール107を開口し、そのコンタクトホール内に、基板と接続
するコンタクトプラグ101を形成する。コンタクトプラグはポリシリ
コンやタングステンで構成する。さらにコンタクトホール107内のコ
ンタクトプラグ101上部の空間を埋めるように、上述した実施例1、
2による製造方法によりバリアメタル膜102を形成する。このバリア
25 メタル膜102は電極を構成する材料や酸化剤がコンタクトプラグ10
1に拡散するのを防ぐために形成している。

内部にコンタクトプラグ 101 及びバリアメタル膜 102 の形成されたコンタクトホール 107 を持つ層間絶縁膜 100 上に、層間絶縁膜 103 を堆積後、コンタクトホールを開口する。この開口したコンタクトホール内を含む層間絶縁膜 103 上全面に、上述した実施例 1、2 による製造方法により下部電極 104 を形成する。コンタクトホールを除く層間絶縁膜 103 上の下部電極膜、層間絶縁膜 103 の表面を除去し、シリンダ形状の下部電極 104 を露出させる。ここで下部電極 104 の膜厚が 20 nm より薄いとシリンダの強度が保てず、シリンダが倒れたり折れたりする。また 50 nm より厚くなると、シリンダ内の容量絶縁膜や上部電極の形成が困難になる。したがって 20 ~ 50 nm がよい。下部電極 104 を露出後、下部電極 10 の上に容量絶縁膜 105 を所定の製造方法で形成する。その上に、上述した実施例 1、2 による製造方法により上部電極膜 106 を形成する。

上述したように、導電性の金属膜を、容量電極または、拡散防止用のバリアメタルに適用すると、低抵抗で、かつ段差被覆性に優れた高アスペクト比をもつシリンダ型の電極を実現できる。したがって、DRAM の微細化にともなう蓄積電荷容量を確保できる。特に、実施例の方法で形成される DRAM の膜は、非導電性の金属酸化膜ではなく導電性の金属膜であり、容量電極、バリアメタル膜として好適に用いられるものである。DRAM 等の金属膜は用途に応じて様々な種類から適宜選択可能であるが、一般的にキャパシタの下部電極または上部電極としては Ru の他に RuO_2 、Pt、Ir、 IrO_2 があり、またバリアメタルとしては TiN、Ta₂N₅ がある。これら RuO_2 、Pt、Ir、 IrO_2 の場合、本成膜工程で用いるプラズマにより励起しないガスは、酸素 O_2 、 N_2O などの酸素含有ガスを供給する。また、TiN、Ta₂N₅ の場合、本成膜工程で用いるプラズマにより励起しないガスは N_2 、 NH_3 ガスなどの窒

素含有ガスを供給する。なお、導電性の金属酸化膜である RuO_2 膜や IrO_2 膜は、 Ru 膜や Ir 膜と同様に、容量電極として使用することが考えられており、これらの導電性金属酸化膜は、 Ru 膜や Ir 膜形成時の成膜条件（酸素濃度、温度、圧力等）を変えることにより成膜できる。また、本発明の導電性の金属膜は、容量電極、バリアメタル膜の他に、ゲート電極などにも適用できる。

産業上の利用可能性

本発明方法によれば、有機原料気化ガスを供給した後、プラズマ励起ガスを供給して導電性金属膜を成膜するので、段差被覆性、密着性に優れ、生産性の高い半導体装置を製造することができる。また本発明方法によれば、初期成膜工程で有機原料気化ガスを供給した後、プラズマ励起ガスを供給して導電性金属膜を成膜し、その後の本成膜工程で熱 CVD 法を用いて成膜するので、成膜速度を向上でき、生産性をより向上できる。また、本発明装置を使用し導電性金属膜を成膜するようにすれば、作業は一層容易になり、特性に優れた金属膜を成膜することができる。

請 求 の 範 囲

1. 基板に対して有機原料を気化したガスを供給する原料ガス供給工程と、

5 その後、プラズマにより励起したガスを供給して導電性の金属膜を形成する励起ガス供給工程と、

を有する半導体装置の製造方法。

2. 請求の範囲 1 記載の半導体装置の製造方法において、前記原料ガス供給工程と励起ガス供給工程とを複数回繰り返すことを特徴とする半導体装置の製造方法。

3. 請求の範囲 2 記載の半導体装置の製造方法において、前記導電性の金属膜のトータル膜厚が 20 ～ 50 nm となるよう成膜することを特徴とする半導体装置の製造方法。

4. 請求の範囲 1 記載の半導体装置の製造方法において、成膜後に、膜中の不純物除去のための改質処理工程を行うことなくアニール工程を行うことを特徴とする半導体装置の製造方法。

5. 請求の範囲 1 記載の半導体装置の製造方法において、前記励起ガス供給工程では、酸素含有ガスまたは窒素含有ガスをプラズマにより励起して供給することを特徴とする半導体装置の製造方法。

6. 請求の範囲 1 記載の半導体装置の製造方法において、前記励起ガス供給工程では、 O_2 、 N_2O 、Ar、 H_2 、 N_2 、 NH_3 からなる群から選択される少なくとも一種のガスをプラズマにより励起して供給することを特徴とする半導体装置の製造方法。

7. 請求の範囲 1 記載の半導体装置の製造方法において、前記原料ガス供給工程では、基板に対して有機原料を気化したガスを供給して基板上に原料を吸着させ、励起ガス供給工程では、基板に対してプラズマによ

り励起したガスを供給して基板上に吸着させた原料と反応させて膜を形成することを特徴とする半導体装置の製造方法。

8. 請求の範囲 1 記載の半導体装置の製造方法において、前記原料ガス供給工程と励起ガス供給工程の間に、ガス置換を行う工程を有すること

5 を特徴とする半導体装置の製造方法。

9. 請求の範囲 2 記載の半導体装置の製造方法において、前記原料ガス供給工程と励起ガス供給工程との間、および励起ガス供給工程と原料ガス供給工程との間に、ガス置換を行う工程を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

10 10. 請求の範囲 1 記載の半導体装置の製造方法において、前記導電性の金属膜とは、容量電極またはバリアメタル膜であることを特徴とする半導体装置の製造方法。

11. 請求の範囲 1 記載の半導体装置の製造方法において、前記導電性の金属膜とは、Ru 膜、RuO₂ 膜、Pt 膜、Ir 膜、IrO₂ 膜、TiN 膜、TaN 膜のいずれかであることを特徴とする半導体装置の製造方法。

12. 請求の範囲 1 記載の半導体装置の製造方法において、前記原料ガス供給工程で供給する有機原料は、Ru(C₂H₅C₅H₄)₂ (ビスエチルシクロペンタジエニルルテニウム)、Ru(C₅H₅)(C₄H₉C₅H₄) (ブチルルテノセン)、Ru[CH₃COCHCO(CH₂)₃CH₃]₃ (トリス 2、4 オクタジオナトルテニウム)、Ru(C₂H₅C₅H₄)((CH₃)C₅H₅)(2, 4 ジメチルペンタジエニルエチルシクロペンタジエニルルテニウム)、Ru(C₇H₈)(C₇H₁₁O₂)、のいずれかであり、前記導電性の金属膜とは、Ru 膜または RuO₂ 膜であることを特徴とする半導体装置の製造方法。

13. 請求の範囲 1 記載の半導体装置の製造方法において、前記原料ガ

ス供給工程で供給する有機原料は、 $Ti[(OCH(CH_3)_2)]_4$ 、 $Ti(OCH_2CH_3)_4$ 、 $Ti[N(CH_3)_2]_4$ 、 $Ti[N(CH_3CH_2)_2]_4$ 、のいずれかであり、前記導電性の金属膜とは、 TiN 膜であることを特徴とする半導体装置の製造方法。

- 5 14. 請求の範囲1記載の半導体装置の製造方法において、前記原料ガス供給工程で供給する有機原料は $Ta(C_2H_5O)_5$ であり、前記導電性の金属膜とは、 TaN 膜であることを特徴とする半導体装置の製造方法。

- 10 15. 請求の範囲1記載の半導体装置の製造方法において、原料ガス供給工程および励起ガス供給工程は、温度 $250 \sim 350^\circ C$ 、圧力 $0.1 \sim$ 数 $Torr$ で行われることを特徴とする半導体装置の製造方法。

16. 基板上に導電性の金属膜を形成する初期成膜工程と、初期成膜工程において形成した膜上に導電性の金属膜を形成する本成膜工程とを有し、

- 15 初期成膜工程は、基板に対して有機原料を気化したガスを供給する原料ガス供給工程と、その後にはプラズマにより励起したガスを供給する励起ガス供給工程とを有し、

- 20 本成膜工程は、有機原料を気化したガスとプラズマにより励起しない酸素含有ガスまたは窒素含有ガスとを同時に供給する工程を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

17. 請求の範囲16記載の半導体装置の製造方法において、初期成膜工程では、膜厚が $5 \sim 15\text{ nm}$ の膜を成膜し、本成膜工程では、膜厚が $20 \sim 40\text{ nm}$ の膜を成膜することを特徴とする半導体装置の製造方法。

- 25 18. 請求の範囲16記載の半導体装置の製造方法において、前記本成膜工程は熱CVD法により膜を形成する工程であり、前記初期成膜工程と本成膜工程とを同一温度で行うことを特徴とする半導体装置の製造方

法。

19. 請求の範囲16記載の半導体装置の製造方法において、初期成膜工程および本成膜工程は、温度250～350℃で行われることを特徴とする半導体装置の製造方法。

5 20. 基板を処理する処理室と、

処理室内の基板を加熱するヒータと、

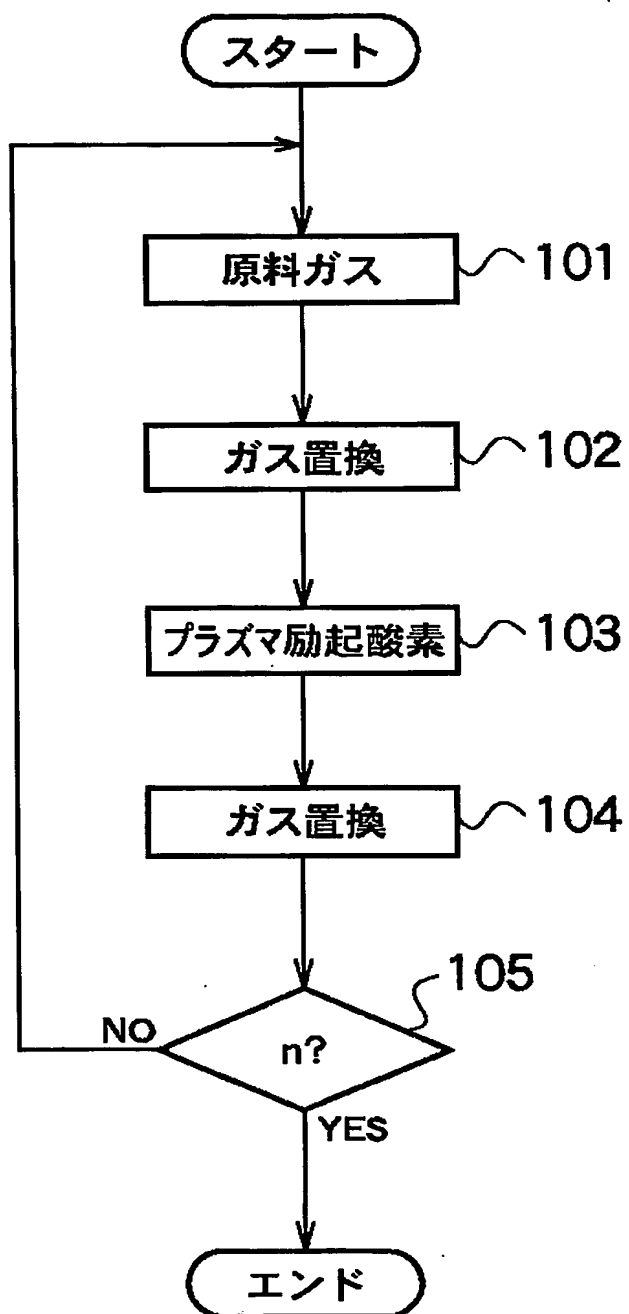
処理室内に導電性の金属膜を形成するための有機原料ガスを供給する原料ガス供給口と、

プラズマによりガスを励起する励起手段と、

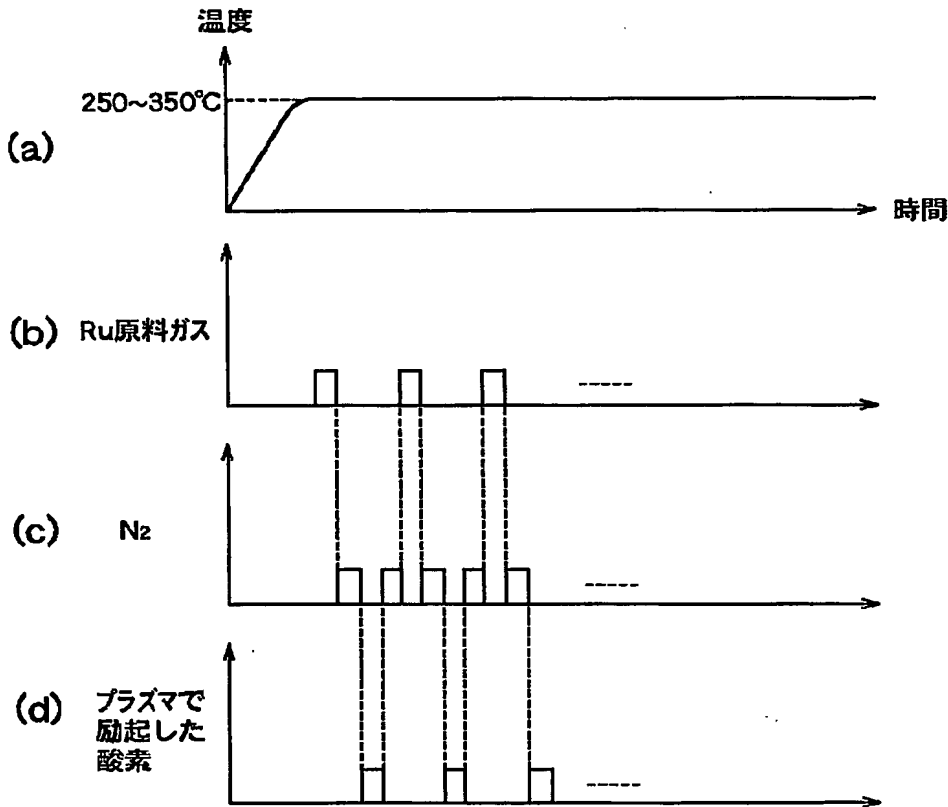
10 プラズマにより励起したガスを処理室内に供給する励起ガス供給口と、
処理室内を排気する排気口と、

基板に対して有機原料ガスを供給した後、プラズマにより励起したガスを基板上に供給するよう制御する制御手段と、を有することを特徴とする基板処理装置。

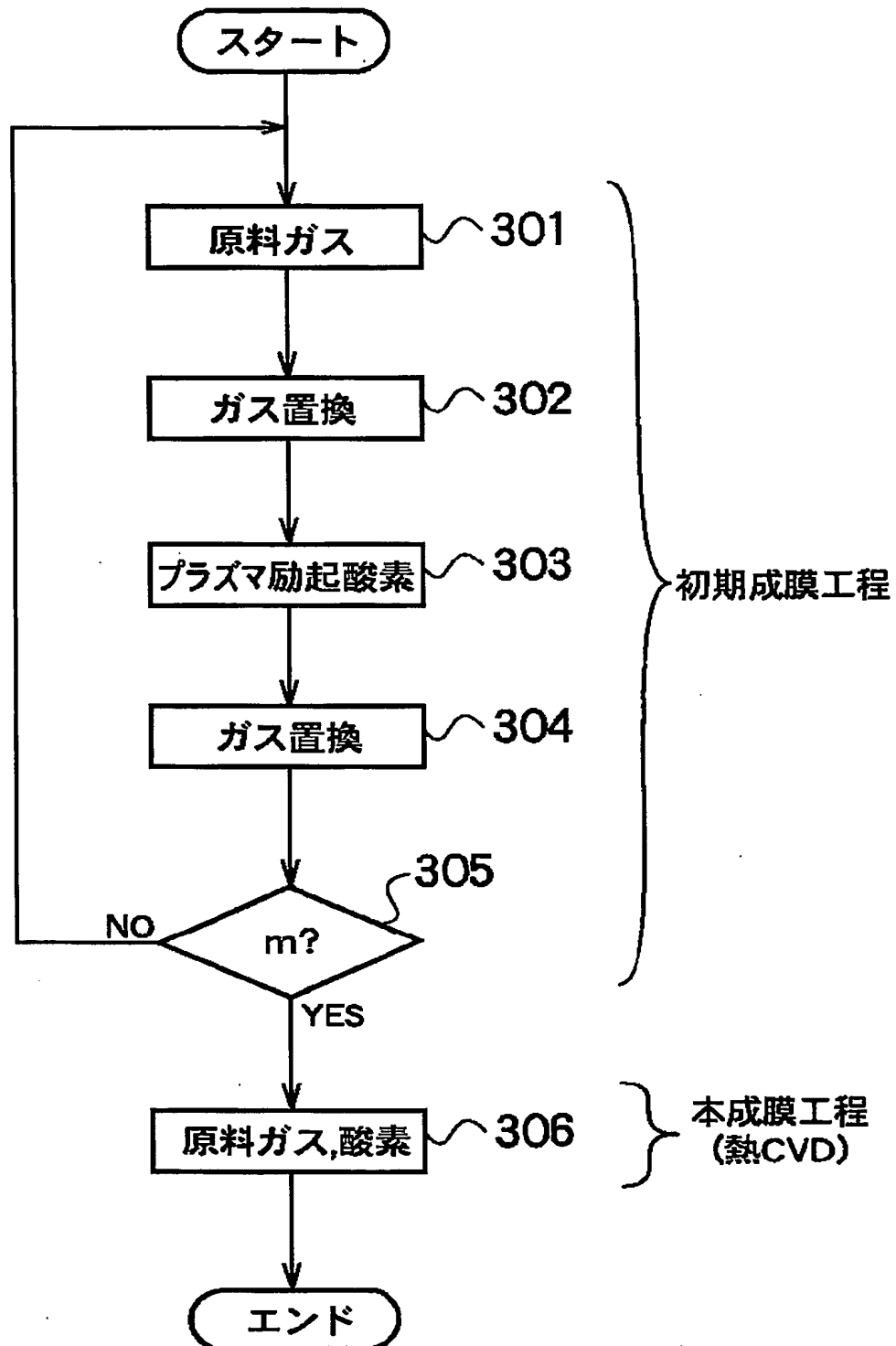
第1図



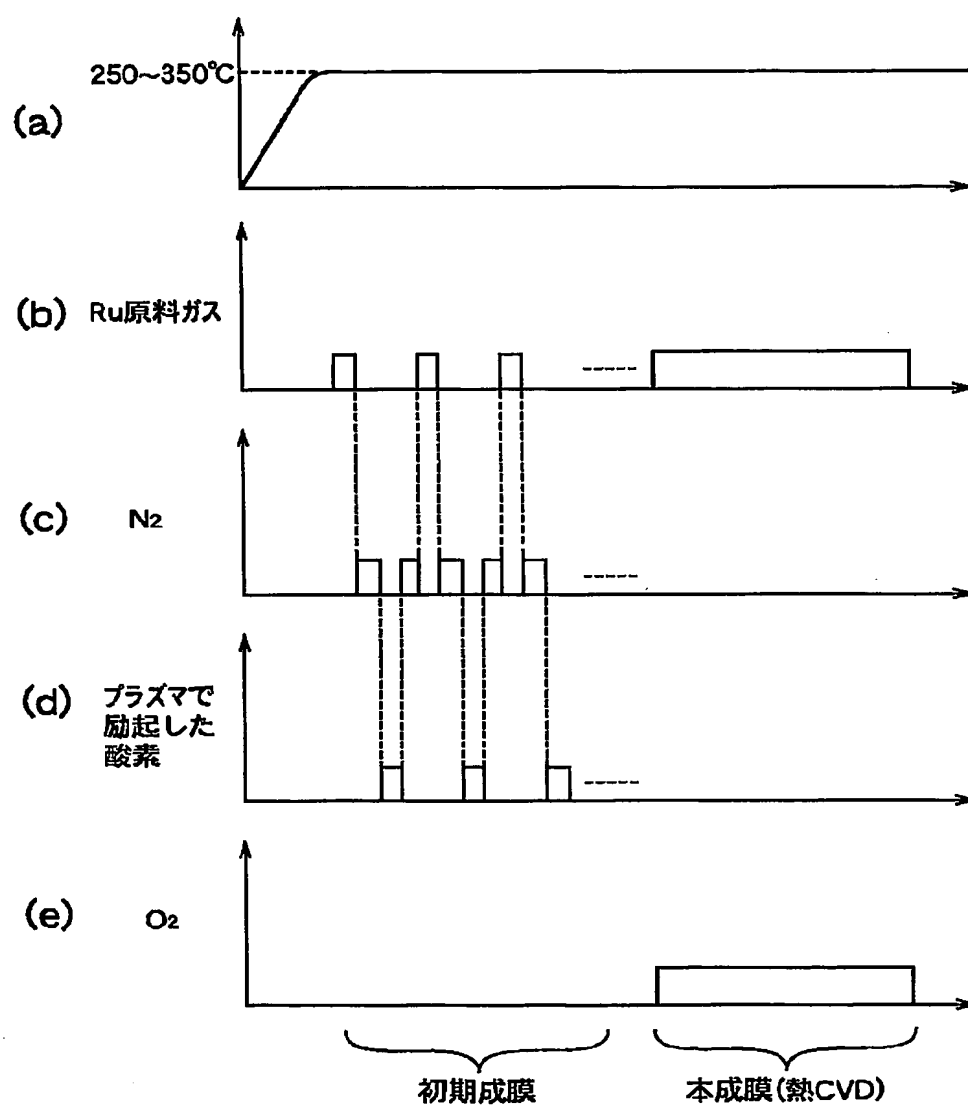
第2図



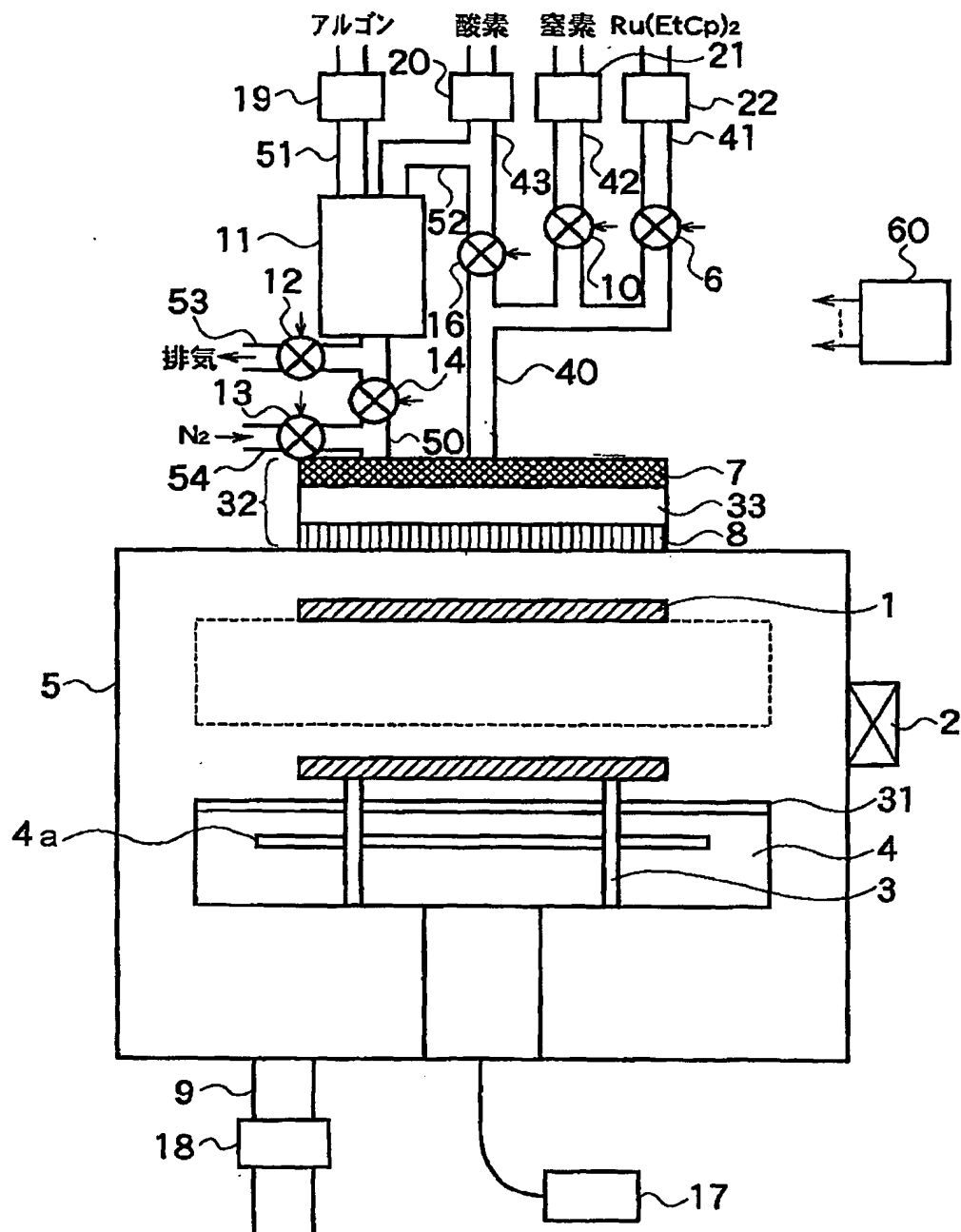
第3図



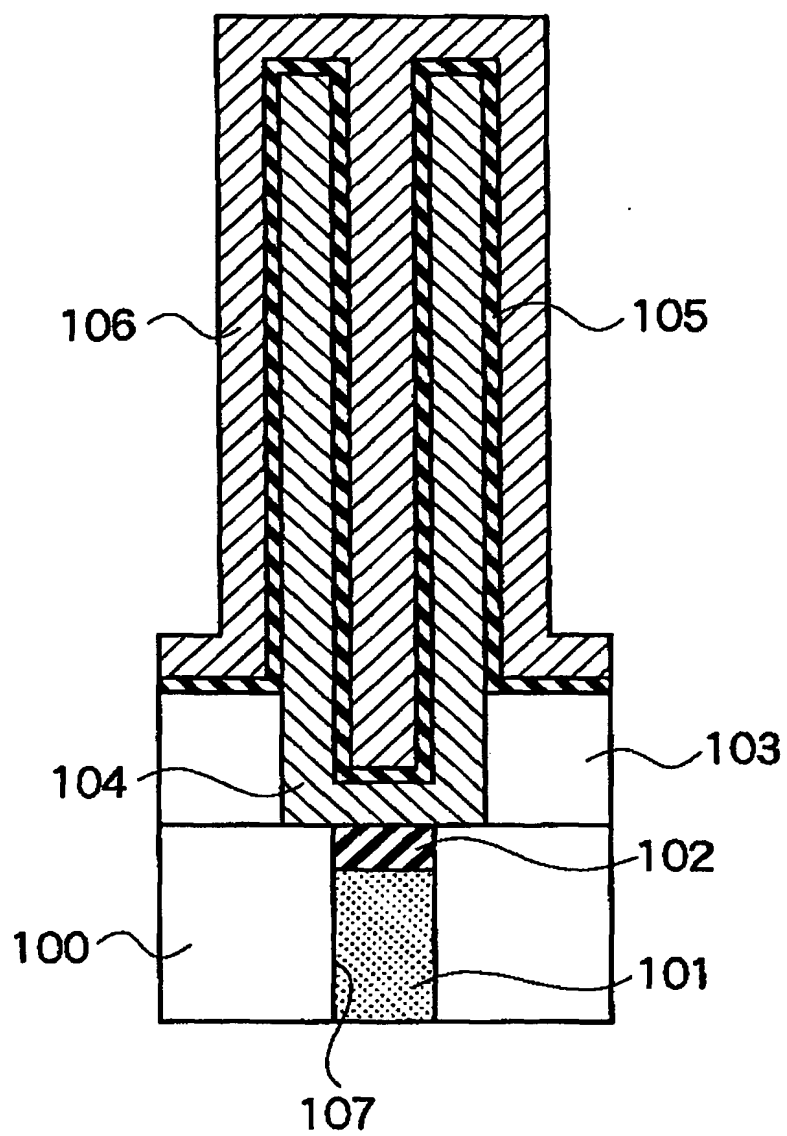
第4図



第5図



第6図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08964

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ H01L21/285

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ H01L21/28-288, H01L21/205, H01L27/108, H01L21/8242,
H01L27/04, H01L21/822, H01L21/3205, C23C16/44-54

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003
Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 6143659 A (SAMSUNG ELECTRONICS, CO., LTD.), 07 November, 2000 (07.11.00), Full text; Figs. 1 to 4 & JP 11-176770 A & KR 99-40442 A	1-4, 7-9, 15 5-6, 10-14, 16-19, 20
X Y	US 5306666 A (NIPPON STEEL CORP.), 26 April, 1994 (26.04.94), Full text; Figs. 1 to 6 & JP 6-89873 A	1-4, 7, 15 5-6, 8-14, 16-19, 20
X Y	JP 4-361531 A (Fujitsu Ltd.), 15 December, 1992 (15.12.92), Full text; Figs. 1 to 3 (Family: none)	1-7, 10-11, 13, 15 8-9, 12, 14, 16-19, 20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* "A"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier document but published on or after the international filing date	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&"	document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search
26 September, 2003 (26.09.03)Date of mailing of the international search report
14 October, 2003 (14.10.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/08964

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 1-204434 A (NEC Corp.), 17 August, 1989 (17.08.89), Full text; Figs. 1 to 3 (Family: none)	1-15, 16-19, 20
Y	US 2001/0054769 A1 (Ivo RAAIJMAKERS), 27 December, 2001 (27.12.01), Full text; Figs. 1 to 13 & JP 2002-9078 A	1-15, 16-19, 20
Y	EP 1130628 A1 (HITACHI LTD.), 05 September, 2001 (05.09.01), Full text; Figs. 1 to 8 & WO 00/22658 A1 & KR 2001-80149 A & TW 449906 A	10-12
Y	JP 9-260373 A (Nippon Steel Corp.), 03 October, 1997 (03.10.97), Full text; Fig. 1 (Family: none)	16-19
Y	JP 4-198484 A (Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd.), 17 July, 1992 (17.07.92), Full text; Figs. 1 to 5 (Family: none)	16-19
Y	JP 2000-144421 A (Tokyo Electron Ltd.), 26 May, 2000 (26.05.00), Full text; Figs. 1 to 3 (Family: none)	20
Y	US 5789321 A (NEC CORP.), 04 August, 1998 (04.08.98), Full text; Figs. 1 to 2 & JP 8-170174 A	20

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L21/285

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L21/28-288, H01L21/205, H01L27/108,
H01L21/8242, H01L27/04, H01L21/822, H01L21/3205,
C23C16/44-54.

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年,	日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年,	日本国実用新案登録公報	1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	US 6143659 A, (SAMSUNG ELECTRONICS, CO., LTD.), 2000. 11. 07, 全文及びFIG. 1-4 & JP 11-176770 A & KR 99-40442 A	1-4, 7-9, 15 5-6, 10-14, 16-19, 20
X Y	US 5306666 A, (NIPPON STEEL CORPORATION), 1994. 04. 26, 全文及びFIG. 1-6 & JP 6-89873 A	1-4, 7, 15 5-6, 8-14, 16-19, 20

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.09.03

国際調査報告の発送日

14.10.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安田 雅彦



4L

9447

電話番号 03-3581-1101 内線 3498

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 4-361531 A, (富士通株式会社), 1992. 12. 15, 全文及び図1-3	1-7, 10-11, 13, 15
Y	(ファミリーなし)	8-9, 12, 14, 16-19, 20
Y	JP 1-204434 A, (日本電気株式会社), 1989. 08. 17, 全文及び第1-3図 (ファミリーなし)	1-15, 16-19, 20
Y	US 2001/0054769 A1, (Ivo RAAIJMAKERS), 2001. 12. 27, 全文及びFig.1-13 & JP 2002-9078 A	1-15, 16-19, 20
Y	EP 1130628 A1, (HITACHI LTD.), 2001. 09. 05, 全文及びFIG.1-8 & WO 00/22658 A1 & KR 2001-80149 A & TW 449906 A	10-12
Y	JP 9-260373 A, (新日本製鐵株式会社), 1997. 10. 03, 全文及び図1 (ファミリーなし)	16-19
Y	JP 4-198484 A, (石川島播磨重工業株式会社), 1992. 07. 17, 全文及び第1-5図 (ファミリーなし)	16-19
Y	JP 2000-144421 A, (東京エレクトロン株式会社), 2000. 05. 26, 全文及び図1-3 (ファミリーなし)	20
Y	US 5789321 A, (NEC CORPORATION), 1998. 08. 04, 全文及びFIG.1-2 & JP 8-170174 A	20